

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-138253
(43)Date of publication of application : 25.06.1986

(51)Int.Cl. G03C 1/68
C08F 2/50
G03C 1/71

(21)Application number : 59-260320 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 10.12.1984 (72)Inventor : WADA KOJI

(54) ULTRAVIOLET-HARDENABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance hardening speed in the presence of oxygen by mixing an acrylate type polymer as a filler, a free-radically polymerizable monomer having an unsatd. double bond, a UV polynn. initiator, and a sensitizer each in a specified proportion.

CONSTITUTION: The UV resin compsn. is prepared by mixing as essential components, (A) the acrylate type polymer as a filler, (B) the free-radically polymerizable monomer or oligomer having an unsatd. double bond, (C) the UV polymerization initiator of a mixture of (a) benzophenone, (b) 4,4-diethylaminobenzophenone, (c) tribromomethylphenylsulfone, and (d) 2-mercaptobenzothiazole, in an amt. of 5W15pts.wt. of (C) per 100pts.wt. of (B), and the total wt. of (a) and (b) being less than the total weight of (c) and (d), and a sensitizer.

⑱ 公開特許公報 (A) 昭61-138253

⑲ Int.Cl.¹G 03 C 1/68
C 08 F 2/50
G 03 C 1/71

識別記号

庁内整理番号

⑳ 公開 昭和61年(1986)6月25日

7267-2H

7102-4J

7267-2H 審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

㉑ 発明の名称 紫外線硬化性樹脂組成物

㉒ 特願 昭59-260320

㉓ 出願 昭59(1984)12月10日

㉔ 発明者 和田 耕治 門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ㉕ 出願人 松下電工株式会社 門真市大字門真1048番地
 ㉖ 代理人 弁理士 石田 長七

明細書

1. 発明の名称

紫外線硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

[1] (A) 光環ポリマーとしてのアクリル系化合物、

(B) 不飽和二重結合を有するラジカル重合性モノマー及び/又はオリゴマー、

(C) 紫外線重合開始剤と増感剤の系の(A)(B)(C)を主成分とし、(C)が

(イ)ベンゾフェノン

(ロ)4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン

(ハ)トリブロモメチルフェニルスルホン

(ニ)2-メルカブトベンゾチアゾール

の混合物であり、(イ)(ロ)(ハ)(ニ)の合計量が(B)の5~15重量%で、(イ)と(ロ)の重量和が(ハ)

と(ニ)の重量和よりも小さく、且つ(イ)対(ロ)の重量比が1.0対1~1.2対1であると共に(ハ)対(ニ)の重量比が2対1~1.0対1であることを特徴とする紫外線硬化性樹脂組成物。

(イ)の重量比が2対1~1.0対1であることを特徴とする紫外線硬化性樹脂組成物。

とする紫外線硬化性樹脂組成物。

[2] (A) 光環ポリマーとしてのビニルトルエン

・イタコン酸・マレイン酸の共重合物の半エステル化物、

(B) 不飽和二重結合を有するラジカル重合性モノマー及び/又はオリゴマー、

(C) 紫外線重合開始剤と増感剤の系

の(A)(B)(C)を主成分とし、(C)が

(イ)ベンゾフェノン

(ロ)4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン

(ハ)トリブロモメチルフェニルスルホン

(ニ)2-メルカブトベンゾチアゾール

の混合物であり、(イ)(ロ)(ハ)(ニ)の合計量が(B)の5~15重量%で、(イ)と(ロ)の重量和が(ハ)

と(ニ)の重量和より同じか大きく、且つ(イ)対(ロ)の重量比が1.0対1~1.2対1であると共に(ハ)対(ニ)の重量比が2対1~1.0対1であることを特徴とする紫外線硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[技術分野]

本発明は、プリント配線板の配線パターン形成の際やソルダーマスクなどに用いられるフォトレジストドライフィルムに感光層として塗布して使用されたりする紫外線硬化性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

プリント配線板の配線パターン形成の際のマスクやソルダーマスクなどを形成させるにあたって、レジストインクをシルクスクリーン印刷などによってプリント配線板用基板に施すなどフォトレジスト工法によっておこなわれる。そしてフォトレジスト工法においては液状の感光液である液状フォトレジストをプリント配線板用基板の表面に印刷塗布する工法が従来より主流を占めてきたが、このものでは作業性や安全性等に問題があるため、近時フォトレジストドライフィルムを用いる工法がその作業性や安全性等に優れるという点で注目を集め次第に利用範囲が広がってきている。

フォトレジストドライフィルムとして従来より用いられているものは、ポリエチレンテレフタレ

ートフィルム(PETフィルム)などによる支持体フィルムの片面に紫外線硬化性樹脂組成物による感光液を塗布乾燥させて感光層を施し、この感光層の表面にポリプロピレンフィルムなどポリオレフィンフィルムによるカバーフィルムを積層して形成されている。そしてこのフォトレジストドライフィルムを用いてプリント配線板用基板に配線パターンを形成するにあたっては、ドライフィルムラミネーターを使用してまずカバーフィルムをはがして感光層を露出させながらプリント配線板用基板の表面に支持体フィルムを外側に感光層を内側にしてフォトレジストドライフィルムを重ね、加熱ロールなどロールによって加圧しつつ感光層がプリント配線板用基板に密着するよう接着させる。次いで配線パターン形状を有するパターンマスクフィルムを支持体フィルムの上から重ねて真空吸引によって密着させたりいわゆるソフトコントакトの状態にして、例えば365nmの波長を中心とする紫外線光を露光し、パターンマスクフィルムを紫外線が通過した部分において感光層を光

硬化させる。このうちに支持体フィルムを剥離して感光層に現像液を吹き付けることによって感光層の未硬化部分を溶解除去する。そしてエッティングマシンによって感光層が硬化して残留している部分以外におけるプリント配線板用基板の銅箔など金属箔をエッティング除去して配線パターンを形成せたり、または無電解メッキ装置によって感光層が硬化して残留している部分以外におけるプリント配線板用基板の表面に銅など金属の皮膜を成長形成させて配線パターンを形成させる。このように配線パターンを形成したのちに、感光層の硬化残留部分が不要の場合には剥離装置によってこの部分を溶解乃至は剥離剥離させる。

そしてかかる従来のフォトレジストドライフィルムにあって、支持体フィルムを感光層に被覆させた状態で露光するのは、一般的に紫外線硬化性樹脂組成物は酸素の存在によって光重合が阻害されることになるため、支持体フィルムによって酸素(空気)を遮断した状態で感光層を光重合させようすることにある。しかしこのように支持体フィ

ルムで感光層を被覆した状態で露光することは、支持体フィルムによる光の屈折や拡散によって解像性が低下することになって、ファインパターンの作成が困難になり、またフォトレジストドライフィルムのラミネートやソフトコントакト露光の自動化も困難になるものである。さらには現像に際して支持体フィルムの剥離をおこなわなければならぬため、配線パターン形成の自動化が困難になるものである。

そこで、支持体フィルムによって被覆しない露出された状態で感光層の光重合させることができるように種々の試みがなされている。例えば特公昭40-17828号公報、特公昭46-32714号公報、特公昭46-35687号公報、特公昭46-9179号公報、特公昭55-49729号公報、特開昭51-71123号公報、特開昭56-75643号公報などによって提供されているように酸素阻害防止層を感光層の表面に形成させて酸素の影響を遮断するようにした試みがあるが、このものでは酸素阻害防止層を形成させ

るための工程が必要になるなどの問題があり、根本的な解決とは言えない。すなわち、酸素の存在下においても紫外線硬化が可能な紫外線硬化性樹脂組成物が提供されることによって初めて、上記のような問題が根本的に解決されるのである。しかしこのような酸素の存在下において硬化可能な紫外線硬化性樹脂組成物として、特公昭46-33530号公報や特公昭53-40123号公報、特開昭56-11904号公報等によって提供されたものはあるものの、それぞれ一長一短あって実用に耐えるまでは至っていないものである。

【発明の目的】

本発明は、上記の点に鑑みて為されたものであり、酸素の存在下において迅速に硬化可能な紫外線硬化性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【発明の開示】

しかしして本発明は、

- (A) 充填ポリマーとしてのアクリル系化合物、
- (B) 不飽和二重結合を有するラジカル重合性モ

ノマー及び／又はオリゴマー、
(C) 紫外線重合開始剤と増感剤の系
の(A)(B)(C)を主成分とし、(C)が
(イ)ベンゾフェノン
(ロ)4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン
(ハ)トリブロモメチルフェニルスルホン
(ニ)2-メルカブトベンゾチアゾール
の混合物であり、(イ)(ロ)(ハ)(ニ)の合計量が(B)
の5~15重量%で、(イ)と(ロ)の重量和が(ハ)
と(ニ)の重量和よりも小さく、且つ(イ)対(ロ)の
重量比が10対1~12対1であると共に(ハ)対
(ニ)の重量比が2対1~10対1であることを特徴とする紫外線硬化性樹脂組成物を第1の発明とし、
(A) 充填ポリマーとしてのビニルトルエン・イ
タコン酸・マレイン酸の共重合物の半エス
テル化物、
(B) 不飽和二重結合を有するラジカル重合性モ
ノマー及び／又はオリゴマー、
(C) 紫外線重合開始剤と増感剤の系

の(A)(B)(C)を主成分とし、(C)が
(イ)ベンゾフェノン
(ロ)4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン
(ハ)トリブロモメチルフェニルスルホン
(ニ)2-メルカブトベンゾチアゾール
の混合物であり、(イ)(ロ)(ハ)(ニ)の合計量が(B)
の5~15重量%で、(イ)と(ロ)の重量和が(ハ)
と(ニ)の重量和よりも大きくなり、且つ(イ)対(ロ)
の重量比が10対1~12対1であると共に(ハ)
対(ニ)の重量比が2対1~10対1であることを特徴とする紫外線硬化性樹脂組成物を第2の発明とするものであり、以下本発明を詳細に説明する。

フォトレジストドライフィルム用の感光層を形成させるために本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物を用いる場合、ネガ・ポジ型でもポジ・ポジ型でもいずれでも用いるようにすることができ、また溶剤現像剝離型でもアルカリ水溶液現像剝離型でもドライ現像型でもいずれでも用いるようにすることができるが、有機溶剤を使用しないアルカリ水溶液現像剝離型が将来的にユーザーの要望に

応える上で好ましい。また後述するフォトレジストドライフィルムの使用法に対処して、支持体フィルムの両面に紫外線硬化性樹脂組成物を塗布して両面に感光層を形成させる場合、支持体フィルムに対する各面の感光層の接着性(剥離性)に差を持たせるために、これに応じた接着物性を有する異なる紫外線硬化性樹脂組成物を調整し、この各紫外線硬化性樹脂組成物をそれぞれ支持体フィルムの各面に塗布させるようにすることが好ましい。しかし支持体フィルムの各面に物理的乃至化学的処理を施して支持体フィルムのそれぞれの面の接着性を異なるように仕上げることによって、紫外線硬化性樹脂組成物の配合が同一でも支持体フィルムにおける各面の感光層の接着性に差を持たせることができ、この場合の方が好ましいこともある。

紫外線硬化性樹脂組成物は公知のように、(A)充填ポリマー、(B)光重合性モノマー及び／又はオリゴマー、(C)光重合開始剤、促進剤系、(D)熱重合禁止剤、(E)染料系、(F)その他の添加物

等、(G)溶剤、の配合によって調製される。

まず(A)の充填ポリマーとしては、第1の発明にあってはアクリル系化合物が用いられ、また第2の発明にあってはビニルトルエン・イクコン酸・マレイン酸の共重合物の半エステル化物が用いられる。アクリル系化合物ポリマーとしてはその代表的なものとしてポリメチルメタクリレートがあるが、アルカリ溶解～膨潤のアルカリ現像可能なためにはメチルメタクリレートとメタクリル酸の共重合物など米国特許第2893868号や米国特許第3458311号等に記載されている共重合物を用いるのがよい。またビニルトルエン・イクコン酸・マレイン酸の共重合物の半エステル化物としては、特公昭55-38961号公報や特開昭57-2035号公報等に記載されるものを用いることができる。これらにおいてアルカリ溶解～膨潤型とするために、-COOH基、-SO₃H基、-NH₂基等を付加反応乃至グラフト重合させておくようにしてもよい(特公昭50-15033号公報や特公昭57-40841号

公報等で紹介されている)。もちろん少量であればアルカリ不溶性のポリマーも混合して使用することができる。

(B)の光重合性のラジカル重合性モノマー及び／又はオリゴマーとしては、不飽和二重結合を有する単官能及び／又は多官能のアクリルエステル系のものが使用される。アルカリ水溶性～膨潤型とするためには、-COOH基、-SO₃H基、-NH₂基等を含有するものを一部乃至は全部において使用することになるが、あまり極端に親水性にすると、現像液やエッチング液、無電解メッキ液などによる作用で硬化膜が侵されてしまうハロー現象の欠陥を引き起こすおそれがあるため、前記(A)の充填ポリマーとの兼合いで適宜選択するよう考慮する必要がある。例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等特公昭53-40537号公報、特開昭56-8417号公報、特公昭59-31052号公報等に記載された重合性モノマーを用いることができる。単官能性モノマーである例えばジメチルアミノエチルメ

タクリレート、アクリル酸、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等を用いることもできるが、これらは主として可塑剤や接着剤、pH調整剤としての作用をなす。従って、支持体フィルムに対する各面の感光層の接着性(耐離性)を具ならせるためにこれらのものを各面の感光層の組成として使い分けることができる事になる。

(C)の紫外線重合開始剤と促進剤の系としては、(イ)ベンゾフェノン(BP)、(ロ)4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(EAB)、(ハ)a,a,a-トリプロモメチルフェニルスルホン(BMPS)、(ニ)2-メルカブトベンゾチアゾール(MBT)の4種のものを四元系として用いる。その他これに加えて多種のものを使用することができ、多元系の組み合わせとして用いることができる。例えばカルボニル化合物、含窒素複素環化合物、有機硫黄化合物、過酸化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などを用いることができる(特公昭42-1

6587号公報、特公昭54-25957号公報、特公昭47-1895号公報、特開昭57-141640号公報等で紹介されている)。多元系の組み合わせとしては、特公昭36-19284号公報、特公昭44-6361号公報、特公昭44-20067号公報、特公昭48-38403号公報、特公昭53-37902号公報、特公昭53-43988号公報、特公昭53-43989号公報、特公昭59-818号公報、特公昭59-1283号公報、特開昭54-130693号公報、特公昭53-37211号公報、特開昭55-60942号公報、特開昭58-171406号公報等に記載されているところに従っておこなうことができる。これらのうちには特公昭40-17986号公報や特公昭45-37377号公報などに記載されているように、例えばハロゲン化合物のように耐燃性の付与ならびに光発色性化合物の発色剤としての兼用効果を生じるものも多い。

(D)の熱重合禁止剤としては、市販の重合用モ

特開昭61-138253 (5)

ノマーに混入されている禁止剤だけでは不足であり、追加して混合する必要な場合が多い。p-t-ブチルカテコール、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン、アントラキノンその他特開55-38961号公報に記載される熱重合禁止剤を用いることができる。特に本発明においてフォトレジストドライフィルムを後述のような構造にして使用する場合、カバーフィルムが積層された感光層はプリント配線板用基板への張り付けの際に熱ロールによる加熱が2回加えられるため、カバーフィルムが積層されていない感光層のものより紫外線硬化性樹脂組成物への熱重合禁止剤の配合の秤量精度に留意する必要がある。

(E)の染料系としては、発色性化合物例えは染料ロイコ体が有用に使用される。染料と発色性化合物との混合系も用いることができる。この場合には特開昭51-73432号公報や特開昭56-75642号公報等に例が示されているように、露光によって染料と発色物の混合した色調の発色可視化画像を与える。もちろん染料を含有させる

必要は特にないが、この場合には特公昭59-28325号公報に示唆されているように支持体フィルムとして着色透明のものを使用するのが望ましい。また発色性化合物を発色させる発色剤は前記の(C)のものに包含して考慮される。

(F)のその他の添加物としては、可塑剤、香料、分散剤、カブリ防止剤、帯電防止剤、密着向上剤等があり、これらは別途で添加されるようにしてもよいし、また前記(A)~(E)における配合剤に化学的に結合させたものとして使用するようにしてもよい。

(G)の溶剤としては、主として有機溶剤が用いられ、1種乃至数種の混合物が使用される。例示すればメチルエチルケトン、トルエン、イソプロピルアルコール等である。

しかして上記各配合物を混合して紫外線硬化性樹脂組成物が調製されるが、本発明ではさらに(C)の紫外線重合開始剤と増感剤の系における(イ)ベンゾフェノン(BP)、(ロ)4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(EAB)、(ハ)α,α,α-ト

リアモメチルフェニルスルホン(BMPS)、(ニ)2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)の4種のものについて、その配合量や配合比を特定する必要がある。すなわち、(イ)+(ロ)の配合比は10:1~12:1の重量比に設定されるが、この場合(ロ)の比率は非常に微妙であり、この範囲より(ロ)の比率を高くしても光増感効果は殆ど向上せず感光層が黄色を帯びてフォトレジストドライフィルムの外観を損ねるおそれが生じ、また逆にこの範囲より(ロ)の比率を下げるとき光増感効果が急激に低下することになる。このように範囲を外れるといい効果のみが現れ、(ロ)の秤量精度は特に留意しておこなう必要がある。また(ハ)+(ニ)の配合比は2:1~10:1の重量比にする必要があり、特に(ニ)がこの範囲より增量されると現像や剥離時にスカムの発生が起き易く不都合を生じる。また(ニ)がこれより減量されると光増感効果が大幅に低下する。次に、(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)の重量和の配合比については、その理論的解明は不十分ではあるが、充填ポリマーとしてアクリル系化

合物を用いるときは(ハ)+(ニ)の系が光増感においてより敏感に効果し、充填ポリマーとしてビニルトルエン・イタコン酸・マレイン酸の共重合物の半エステル化物を用いるときは(イ)+(ロ)の系が光増感においてより敏感に効果するため、充填ポリマーとしてアクリル系化合物を用いるときは(イ)+(ロ)<(ハ)+(ニ)に配合重量比を設定し、また充填ポリマーとしてビニルトルエン・イタコン酸・マレイン酸の共重合物の半エステル化物を用いるときは(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)に配合重量比を設定する必要ある。これは充填ポリマーの「長さ」と「太さ」と、そこに絡み合う(B)の重合性モノマーと紫外線重合開始剤及び増感剤の系との「相性」とも考えられるが、いずれにしても光増感効果の低い方の系も配合することは必要である。この理由は特開昭58-171406号公報に開示された「モル吸光係数」が単体で測定される場合と、本組成物内で測定される「組み合わせモル吸光係数」とが微妙に変化しているためではないかと考えられるが、事実は不明である。さらに(イ)+(ロ)

)+(ハ)+(ニ)の合計重量は(B)のラジカル重合性モノマー及び/又はオリゴマーに対して5~15重量%に設定される。15重量%を超すといわゆるカブリ現象を生じ易くなつて重合禁止剤やカブリ防止剤を多用する必要が生じ経済的に不利になるものであり、また5重量%未満になると露光に長時間を必要とし、露光の際の紫外線ランプからの熱エネルギーにより感光層が加熱されて温度が上昇し、感光層が粘着性を帯びて感光層とパテーンマスクとが粘着する不具合を生じるおそれがある。

(以下略)

しかして上記の紫外線硬化性樹脂組成物を支持体フィルムに塗布して乾燥させることによって感光層を形成させ、感光層にカバーフィルムを積層させることでフォトレジストドライフィルムを作成することができ、所定の一定幅に切断して巻き取ることによって保管や運搬に供する。ここで支持体フィルムとしては従来のフォトレジストドライフィルムにおけると同様に透明のPETフィルムを、カバーフィルムとしては従来のフォトレジストドライフィルムにおけると同様にポリプロピレンフィルムなどポリオレフィンフィルムを用いることができる。また従来のフォトレジストドライフィルムと同様な支持体フィルムと感光層とカバーフィルムとの3層構造に形成できるのは勿論であるが、次のように特殊な構造にしていわば特殊な使用をおこなえる・フォトレジストドライフィルムを作成することもできる。

すなわち、紫外線硬化性樹脂組成物を支持体フィルムにの両面に塗布して乾燥させることによって支持体フィルムの各面に感光層を形成させ、一方

の面の感光層にカバーフィルムを積層させることでフォトレジストドライフィルムを作成するようになるのである。感光層の両面形成は両面同時押し出しコーティング装置やフロート乾燥装置などを用いることによって、自動化ラインで連続生産が可能である。そしてこのとき、支持体フィルムやカバーフィルムに対する支持体フィルムの各面の感光層の剥離性が異なるようにする。すなわち支持体フィルムに対するカバーフィルムが積層されていない感光層の剥離性が支持体フィルムやカバーフィルムに対するカバーフィルムが積層されている感光層の剥離性よりも良好となるようになりたり、あるいは支持体フィルムに対するカバーフィルムが積層されていない感光層の剥離性よりも良好となるようになりするものである。このように支持体フィルムの各面における感光層の剥離性に差を付ける方法は既に説明した。

次ぎにこのように作成したフォトレジストド

イフィルムの使用方法を説明する。まず、支持体フィルムに対するカバーフィルムが積層されていない感光層の剥離性が支持体フィルムやカバーフィルムに対するカバーフィルムが積層されている感光層の剥離性よりも良好となるようにして作成したフォトレジストドライフィルムの場合は、カバーフィルムが積層されていない感光層を内側にしてフォトレジストドライフィルムをプリント配線板用基板に重ね熱ロールなどに通して加圧することによって、この感光層をプリント配線板用基板に密着させて張り付け接着させ、次いでこの張り付けたフォトレジストドライフィルムからカバーフィルムが積層された感光層を剥離する。このときカバーフィルム及びカバーフィルムが積層された感光層及び支持体フィルムの3層を一体として剥がすようにするものであり、プリント配線板用基板に接着された感光層は露出された状態となる。支持体フィルムに対するカバーフィルムが積層されていない感光層の剥離性が良好であるために、このように3層が一体として剥離されることにな

る。またこの剥離した3層フィルムは巻き取っておく。次ぎに配線パターン形状を有するパターンマスクをプリント配線板用基板に接着させた感光層の上から重ねて真空吸引によって密着させたりいわゆるソフトコントラクトの状態にして、例えば365nmの波長を中心とする紫外線光を露光し、パターンマスクを紫外線が通過した部分において感光層を光硬化させる。このうちに感光層に現像液を吹き付けることによって感光層の未硬化部分を溶解除去する。そしてエッチングマシンによって感光層が硬化して残留している部分以外におけるプリント配線板用基板の鋼箔など金属箔をエッチング除去して配線パターンを形成させたり、または無電解メッキ装置によって感光層が硬化して残留している部分以外におけるプリント配線板用基板の表面に銅など金属の皮膜を成長形成させて配線パターンを形成させる。このように配線パターンを形成したのちに、感光層の硬化残留部分が不要の場合には剥離装置によってこの部分を溶解乃至は膨潤剝離させてプリント配線板に仕上げる

ものである。一方フォトレジストドライフィルムから上記のように剥がした3層フィルムにおいては、3層フィルムからカバーフィルムを剥がしてこの3層フィルムにおける感光層を露出させ、露出させた感光層を内側にして上記とは異なる他のプリント配線板用基板又は上記と同じプリント配線板用基板の裏側に重ね、熱ロールなどに通して加圧することによって、この感光層をプリント配線板用基板に密着させて張り付け接着させる。この感光層にあっては表面が支持体フィルムによって被覆されているか支持体フィルムはこの段階で剥がすようにしてもよい。そして上記と同様にして支持体フィルムの表面または支持体フィルムを剥がしたときは感光層の表面にパターンマスクを重ねて感光層を紫外線照射によって光硬化させ、支持体フィルムがある場合は支持体フィルムを剥がしたのちに感光層の未硬化部分を溶解除去し、さらに金属箔のエッチング除去や無電解メッキによって配線パターンを形成させてプリント配線板に仕上げるものである。

次に、支持体フィルムに対するカバーフィルムが積層されている感光層の剥離性が支持体フィルムに対するカバーフィルムが積層されていない感光層の剥離性よりも良好となるようにして作成したフォトレジストドライフィルムの場合は、カバーフィルムが積層されていない感光層を内側にしてフォトレジストドライフィルムをプリント配線板用基板に重ね熱ロールなどに通して加圧することによって、この感光層をプリント配線板用基板に密着させて張り付け接着させ、次いでこの張り付けたフォトレジストドライフィルムからカバーフィルムが積層された感光層を剥離する。このときカバーフィルム及びカバーフィルムが積層された感光層の2層を一体として支持体フィルムから剥がすようにして、プリント配線板用基板に接着された感光層が支持体フィルムで被覆されているようになる。支持体フィルムに対するカバーフィルムが積層されている感光層の剥離性が良好であるために、このように支持体フィルムから2層が一体として剥離されることになる。またこの剥離

した2層フィルムは巻き取っておく。次ぎに配線パターン形状を有するパターンマスクをプリント配線板用基板に接着させた感光層を被覆する支持体フィルムの上から重ねて真空吸引によって密着させたりいわゆるソフトコントラクトの状態にする。勿論支持体フィルムを剥がしてからパターンマスクを感光層に直接重ねるようにしてもよい。こののち例えば365nmの波長を中心とする紫外線光を露光し、パターンマスクを紫外線が通過した部分において感光層を光硬化させる。このうちに支持体フィルムがある場合は支持体フィルムを剥がして感光層に現像液を吹き付けることによって感光層の未硬化部分を溶解除去する。そしてエッチングマシンによって感光層が硬化して残留している部分以外におけるプリント配線板用基板の鋼箔など金属の皮膜を成長形成させて配線パターンを形成させる。こ

のように配線パターンを形成したのちに、感光層の硬化残留部分が不要の場合には剥離装置によつてこの部分を溶解乃至は膨潤剥離させてプリント配線板に仕上げるものである。一方フォトレジストドライフィルムから上記のように剥がした2層フィルムにおいては、感光層からカバーフィルムを剥がしつつこの感光層を上記とは異なる他のプリント配線板用基板又は上記と同じプリント配線板用基板の裏側に重ねて張り付け接着させる。そして上記と同様にしてこの感光層にパターンマスクを重ねて感光層を紫外線照射によって光硬化させ、さらに感光層の未硬化部分を溶解除去し、このうち金属箔のエッティング除去や無電解メッキによって配線パターンを形成させてプリント配線板に仕上げるものである。

このようにすれば、支持体フィルムの両面のそれぞれの感光層によってプリント配線板用基板の2面に配線パターンを形成させることができ、2面の配線パターンの作成に対して支持体フィルムとカバーフィルムとの2枚のフィルムの廃棄で済

むことになる。つまり従来における支持体フィルムと感光層とカバーフィルムとの3層構成のフォトレジストドライフィルムにあっては、プリント配線板用基板の一面に配線パターンを形成させる毎に支持体フィルムとカバーフィルムとの2枚のフィルムを廃棄してしまわなければならないものであり、その原価は感光層のコストもさることながら支持体フィルムとカバーフィルムとのコストも相当な部分を占めているところ、プリント配線板用基板の一面に配線パターンを形成させる毎に支持体フィルムとカバーフィルムとの2枚のフィルムを廃棄してしまわなければならないということは非常な材料の無駄になるものであり、しかもこの廃棄にあたって焼却や埋立てなど処理費用も必要になる。従って上記のように2面の配線パターンの作成に対して支持体フィルムとカバーフィルムとの2枚のフィルムの廃棄で済むようにすれば、廃棄フィルムを半減することができ、経済的(25%程度のコスト低下が可能)であると共に省資源の要請にも合致し、また廃棄処理の費用を削

減できるのである。

勿論上記のような構成にフォトレジストドライフィルムを形成して使用する他、従来と同様な支持体フィルムと感光層とカバーフィルムとの3層構成のフォトレジストドライフィルムに形成したり、または支持体フィルムに感光層を形成した2層構成にして使用することもできる。この場合にあって、感光層をプリント配線板用基板に張り付けたのち、支持体フィルムを剥がして感光層を露出させこの状態でパターンマスクを感光層に直接重ねて露光するようにするのがよく、このようにすれば露光の際の解像度が向上してファインパターンで配線パターンを作成すること可能になり、また各種工程の自動化が可能になる。

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

以下の配合物を混合することによって紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。

(重量部)

・ステレン/ビニルトルエン/マレ

イソブチル酸/イタコン酸共重合物の半エステル化物(分子量約5万:日本化学工業株式会社製ONDポリマー-VT/I)	3.0
・トリメチロールプロパントリアクリレート	2.0
・ベンゾフェノン(BP)	0.14
・トリブロモメチルフェニルスルホン(BMPS)	0.06
・4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(EAB)	0.012
・2メルカブトベンゾチアゾール(MBT)	0.002
・バラノトキシフェノール	0.004
・バラトルエンスルホンアミド	0.5
・ブリリアントグリーン	0.0005
・ロイコクリスタルバイオレット	0.03
・メチルエチルケトン	1.0
・ドルエン	2
そして厚み25μmの無処理のPETフィルム	

を支持体フィルムとしてその片面に可変ピッチバーコーターを7.5μmに設定してこの紫外線硬化性樹脂組成物を塗布し、熱風乾燥機によって80°Cの条件で2分間乾燥して感光層を形成させ、フォトレジストドライフィルムを作成した。感光層の厚みは2.5μmであった。

次に3.5μm厚みの鋼箔を貼り付けた鉄基材入りガラスエポキシ積層板をデュポン社製A型ラミネーターに挿入し、その上に感光層を密着させるようにフォトレジストドライフィルムを重ね、熱ロールの積層ロールに通して積層したのち、支持体フィルムを剥がした。

次に米国コライト社製DMB-1露光機の真空ポンプ用電動機への電気配線を外し、露光機を運転し、バターンマスクとしてネガバターン付きのガラス乾板を感光層の上に重ね、20秒間露光した。オーク製作所製紫外線照度計(UV-302)で測定した露光面の照度は3.5mW/cm²であり、露光積算量は70mJ/cm²であると換算される。次に1%炭酸ソーダ水溶液(液温32°C)を60秒間

吹き付け、感光層の未硬化部分を溶解させて除去した。

こののち、塩化第二銅エッティング液(液温50°C)を4分間吹き付け、感光層の除去部分の鋼箔面を溶解除去して配線バターンを作成させ、さらに5%水酸化ナトリウム水溶液(液温40°C)を吹き付けて感光層の硬化部分を除去し、プリント配線板を得た。

感光層は支持体フィルムによって覆われていず酸素(空気)と接触する状態であるが、露光によって迅速にかつ良好に硬化が進行し、またファインバターンで配線バターンが形成できるものであった。

実施例2

以下の配合物を混合することによって紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。

(重量部)

- ・メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/2エチルヘキシルメタクリレート/アクリル酸の共重

合物(分子量約5万)	3.0
・トリメチロールプロパントリアクリレート	2.0
・ベンゾフェノン(BP)	0.08
・トリブロモメチルフェニルスルホン(BMPS)	0.12
・4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(EAB)	0.007
・2メルカブトベンゾチアゾール(MBT)	0.02
・p-t-ブチルカテコール	0.04
・ジブチルフタレート	0.5
・マラカイトグリーン	0.0005
・ロイコクリスタルバイオレット	0.03
・ポリエチレングリコールオレイルエーテル	0.2
・メチルエチルケトン	1.0
・イソプロピルアルコール	2

上記紫外線硬化性樹脂組成物を用い、実施例1と同様にしてフォトレジストドライフィルムを作

成した。そしてこのフォトレジストドライフィルムを用い、実施例1と同様にして鋼箔張り鉄基材入りガラスエポキシ積層板に露光、現像、エッティング処理をして、プリント配線板を得た。このものにあっても感光層は支持体フィルムによって覆われていず酸素(空気)と接触する状態であるが、露光によって迅速にかつ良好に硬化が進行し、またファインバターンで配線バターンが形成できるものであった。

【発明の効果】

上述のように本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物は、特にその四元系に組み合わせた紫外線重合開始剤と増感剤の系の作用によって、酸素の存在下においても迅速に紫外線硬化がなされるものであり、例えばフォトレジストドライフィルムの感光層をこの紫外線硬化性樹脂組成物で形成させた場合において、酸素遮断のために支持体フィルムで覆った状態で露光をおこなうような必要がなく、ファインバターンで配線バターンを形成することが可能になると共に工程の自動化が可能にな

るものである。

手続補正書(自発)

昭和60年4月8日

特許庁長官殿

代理人 弁理士 石田長七



1. 事件の表示

昭和59年特許願第260320号

2. 発明の名称

紫外線硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1048番地
名 称 (583)松下電工株式会社

代表者 廣井貞夫

4. 代理人

郵便番号 530

住所 大阪市北区梅田1丁目12番17号

(梅田ビル5階)

氏名 (6176)弁理士石田長七
電話 大阪 06 (345) 7777 (代表者)

5. 補正命令の日付

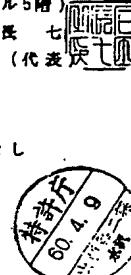
自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書

8. 補正の内容



1) 明細書第3頁第7行乃至第15行目の「パターン形成…作業性」を削除し、「パターン形成の際やソルダーマスクなどを形成させるにあたって、レジストインキをシルクスクリーン印刷などによってプリント配線板用基板に必要なパターンと同じ形状にレジストインキを印刷し、加熱硬化させてレジストを施す工法と、フォトレジスト工法によっておこなわれる。そしてフォトレジスト工法においては液状の感光液である液状フォトレジストをプリント配線板用基板の表面全面に塗布して乾燥し、次に写真法によりパターンレジストを形成する工法が従来より主流を占めてきたが、これらの方法では作業性」を挿入します。

2) 同上第4頁第4行乃至第5行の「ポリプロピレンフィルムなどポリオレフィンフィルム」を削除し、「ポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルムなど」を挿入します。

3) 同上同頁第17行乃至第18行の「りいわゆるソフトコンタクトの」を削除します。

4) 同上第5頁第1行目の「させる」の次に、「(ネ

ガ-ポジ型感光層の場合)」を挿入します。

5) 同上第6頁第5行目の「ソフトコンタクト」を削除します。

6) 同上第9頁第15行乃至第17行の「ネガ-ポジ型…でき、また」を削除します。

7) 同上第23頁第4行目の「たり」を「ない」と訂正します。

代理人 弁理士 石田長七